第51卷 第7期 金属学报 Vol.51 No.7
2015年7月 第853-858页 ACTA METALLURGICA SINICA Jul. 2015 pp.853-858

C对一种镍基高温合金与陶瓷型壳界面反应及润湿性的影响*

陈晓燕[1] 金 喆[2] 白雪峰[2] 周亦胄[1] 金 涛[1] 孙晓峰[1]
1) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016
2) 沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司, 沈阳 110043

摘 要 采用座滴法研究了C对一种高温合金与陶瓷型壳的界面反应及润湿性的影响. 通过SEM和EPMA研究了合金与陶瓷型壳的界面组织形貌及反应区元素分布. 利用Thermo-Calc软件计算了合金熔体中C, Cr和Al的活度, 分析了C含量对合金熔体中C, Cr和Al的活度的影响. 探讨了合金/陶瓷界面反应与润湿性的关系. 结果表明, 合金中C含量高于0.1%时, C的活度明显增大, 合金熔体与陶瓷型壳发生界面反应, 合金熔体/陶瓷体系由非反应润湿变为反应润湿, 合金表面产生黏砂层且合金中Cr和Al扩散到陶瓷表面.

关键词 高温合金, 陶瓷型壳, 界面反应, 润湿性, 活度, C
中图法分类号 TG245 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)07-0853-06

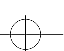
EFFECT OF C ON THE INTERFACIAL REACTION AND WETTABILITY BETWEEN A Ni-BASED SUPERALLOY AND CERAMIC MOULD

CHEN Xiaoyan[1], *JIN Zhe*[2], *BAI Xuefeng*[2], *ZHOU Yizhou*[1], *JIN Tao*[1], *SUN Xiaofeng*[1]
1) Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016
2) Shenyang Liming Aero-Engine Group Corporation, Shenyang 110043
Correspondent: ZHOU Yizhou, professor, Tel: (024)83978068, E-mail: yzzhou@imr.ac.cn
Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.51271186, 51331005 and 11332010) and High Technology Research and Development Program of China (No.2014AA041701)
Manuscript received 2015-01-04, in revised form 2015-03-26

ABSTRACT Superalloy components are always produced by the way of investment casing. During investment casting, interfacial reactions may take place and bring about metal contamination and defect formation on the surface of the components. The influence of C content on the interfacial reaction and wettability between a Ni-based superalloy and ceramic mould was investigated by using a sessile drop method. The interfacial morphology and elements distribution were studied by SEM and EPMA. Activities of C, Cr and Al were calculated by using Thermo-Calc software. The relationship between interfacial reaction and wettability was discussed. It was found that when C content was higher than 0.1%, activity of C increased greatly and interfacial reaction took place. The wettability varied from non-reactive wetting to reactive wetting. In the reactive wetting systems, sand adhesions appeared and Al and Cr diffused to the ceramic surface.

KEY WORDS superalloy, ceramic mould, interfacial reaction, wettability, activity, C

* 国家自然科学基金项目51271186, 51331005和11332010, 以及国家高技术研究发展计划项目2014AA041701资助
收到初稿日期: 2015-01-04, 收到修改稿日期: 2015-03-26
作者简介: 陈晓燕, 女, 1986年生, 博士生
DOI: 10.11900/0412.1961.2015.00007



随着航空发动机涡轮进气口温度的不断提高，要求涡轮叶片的承温能力不断增加. 通常，提高叶片承温能力有3种途径: 其一是采用定向凝固工艺制备定向或者单晶叶片，由于消除了垂直于应力轴的横向晶界，使合金性能大幅度提高[1~3]; 其二是通过改变合金成分，如提高合金中的难熔元素(Ta, W, Mo, Re等)含量，研制性能更高的合金，这主要体现在以Re加入为主要特征的二代和三代单晶高温合金方面[4~7]; 另外就是改进叶片的冷却结构，提高叶片的冷却效率[8~10]. 无论是采用哪种技术手段，高温合金叶片的制备都离不开熔模精密铸造技术. 可以说，先进的熔模铸造技术已成为制造高温合金叶片的主要方法.

熔模铸造过程中，型壳作为一个"容器"充满了熔融金属. 熔融金属与型壳之间的界面相互作用有热机械渗透以及热物理化学作用，对铸件内部和外观质量均有影响. 例如，合金熔体侵蚀型壳表面，破坏面层颗粒与背层颗粒之间的结合，导致面层颗粒进入合金熔体中，造成铸件表面夹杂缺陷[11]. 另外，合金熔体在凝固过程中会在铸件表面产生很大应力，强度偏低的型壳面层脱落，黏附在铸件表面，造成铸件表面黏砂缺陷，轻则使铸件表面粗糙，重则使金属与型砂形成混合物，牢牢地黏附于铸件表面，增大铸件的清理工作量[12,13].

通常情况下，陶瓷型壳表面并不是完全致密的，分布有大量的孔隙，合金熔体与陶瓷型壳之间的渗透与合金/型壳的润湿性密切相关，润湿性主要由合金熔体以及陶瓷型壳的化学成分决定，其表达式为 $\cos\theta=(\sigma_{sv}-\sigma_{sl})/\sigma_{lv}$ (式中，σ_{sv}, σ_{sl}和σ_{lv}分别表示固/气界面能，固/液界面能和液/气界面能; θ表示固/液界面的润湿角)，θ越小，润湿性越好. 此外，型壳表面粗糙度、浇注温度、合金中活性元素在界面处的富集以及界面化学反应都会影响润湿性[14,15].

C作为高温合金中的微量元素，通过偏析于晶界起到强化晶界的作用[16,17]. 对于单晶高温合金而言，C会强化小角晶界、降低单晶的再结晶倾向性. 因此，一般的单晶高温合金中都含有一定量的C. 而在高温熔体中，C是一种非常活泼的元素，在高温下与多种陶瓷氧化物(如Al_2O_3和SiO_2)不能共存[18]. 已有研究[19]表明，C能与陶瓷型壳发生界面化学反应生成CO气泡; CO气泡浸入到合金熔体中，凝固后会在铸件近表面形成尺寸为30~50 μm的气孔; 气孔缺陷会导致疲劳裂纹扩展，从而降低铸件的疲劳强度. 界面化学反应释放反应热，改变合金熔体/陶瓷型壳的界面张力，影响润湿性. 此外，反应产物的形成使得合金熔体/陶瓷型壳的界面被合金熔体/反应产物的界面替代，亦会改变界面张力，影响润湿性，从而影响铸件表面的黏砂缺陷. 然而，关于C含量对高温合金熔体/陶瓷型壳界面反应及润湿性的影响却缺乏相关的报道. 因此，开展相关的研究不仅有助于揭示高温合金熔体/陶瓷型壳界面反应及润湿性的内在联系，而且可以通过合理控制高温合金中微量元素C的含量，减少合金熔体/陶瓷型壳的界面反应，提高铸件表面质量，减少铸件后续加工等.

本工作采用座滴法研究了C含量对一种单晶高温合金熔体与陶瓷型壳的界面反应、润湿性及合金表面黏砂的影响，通过测量润湿角，探讨了C含量对高温合金熔体/陶瓷型壳体系润湿性的影响; 通过对界面反应产物的表征与分析，建立了高温合金熔体/陶瓷型壳体系界面反应和润湿性之间的关联.

1 实验方法

实验用的基础合金为一种含有2%Re的镍基单晶高温合金，其成分(质量分数，%)为: Cr 4.37, Co 8.95, W 7.5, Mo 2.02, Al 5.72, Nb 1.05, Ta 6.7, Re 2.02, Ti 0.022, C 0.008, Hf 0.09, Ni余量. 向基础合金(命名为A1)中添加不同数量的C，通过中频感应电弧炉重熔制备增大C含量的5种合金: A2 (0.01%C, 质量分数，下同), A3 (0.05% C), A4 (0.1% C), A5 (0.2%C)和A6 (0.3%C). 研究C对合金熔体与陶瓷型壳界面反应、润湿性及合金表面黏砂的影响. 通过线切割切取边长为5 mm的块状合金，用砂纸磨去合金表面线切割痕迹并在丙酮溶液中超声清洗合金. 采用熔模精密铸制备型壳工艺制备20 mm长、20 mm宽、6 mm厚的陶瓷基片. 陶瓷基片面层料浆由陶瓷粉料和硅溶胶构成，陶瓷粉料的成分为95%Al_2O_3+5%SiO_2 (体积分数)，硅溶胶中SiO_2含量为30% (质量分数). 实验前在丙酮溶液中超声清洗陶瓷基片.

采用座滴法研究合金熔体在陶瓷基片上的界面反应及润湿性. 实验设备为高温润湿性测试炉，其结构示意图见图1. 将用超声波清洗后的陶瓷基片置于高纯Al_2O_3样品支撑台上，通过水平仪将陶瓷基片调节至水平状态，将待熔的合金置于真空室外的储料管内. 将设备抽真空至5×10^{-4} Pa后以20 ℃/min的速率将炉子加热至1000 ℃，然后以5~10 L/min的气流量向炉内充入高纯Ar (99.999%)至炉内气压为1.2×10^5 Pa. 随后继续以20 ℃/min的加热速率将炉子加热至1550 ℃. 待炉内温度、气压平衡时，关闭出气阀和进气阀，保持炉内1.1×10^5~

1.2×10^5 Pa的气压, 将储料管内的合金通过Al_2O_3管滴落至陶瓷基片上, 同时用分辨率为1504 pixel×1000 pixel的CCD数码相机以最快2 frame/s的速率摄取图像. 将合金完全熔化成球的时刻定义为时间零点, 即t=0. 所摄取的图像用轴对称液滴形状分析软件ADSA, SESDROPD和FTA32进一步处理得到润湿角大小. 对部分试样进行冷镶嵌, 并从试样中心沿纵截面切开.

利用JSM-6301F型场发射扫描电镜(SEM)及能谱仪(EDS)观查陶瓷表面及合金/陶瓷的界面形貌. 通过EPMA-1610型电子探针分析仪(EPMA)表征反应区内各种元素的分布. 用Thermo-Calc软件计算合金中C, Al和Cr的活度.

2 实验结果

图2为C含量不同的各种合金熔体在陶瓷基片上的润湿角随时间的变化. 可以看出, C含量不同时, 起始润湿角均为145°±3°. C含量为0.008%, 0.01%以及0.05%时, 润湿角随保温时间延长基本保持145°±3°不变, 此时体系为非反应润湿. 而当C含量为0.1%时, 润湿角在初始的100 s内迅速减小至128°, 700 s后又缓慢减小至115°并保持平衡状态. 当C含量为0.2%及0.3%时, 润湿角随保温时间延长基本呈指数形式减小, 最终平衡润湿角分别为110°及90°, 体系呈现明显的反应润湿特征. 由此可见, 当C含量达到0.1%时, 体系发生了从非反应润湿到反应润湿的转变.

图3为润湿实验后合金及陶瓷的表面宏观形貌. 可以看出, 对于非反应润湿体系, 合金及陶瓷表面干净无污染. 而对于反应润湿体系, 陶瓷表面可见一个紫色环状区域. 对C含量为0.2%时(A5合金)对应的陶瓷进行微观结构分析, 发现陶瓷表面呈现2种明显不同的组织形貌(图4a). 其中左侧浅色区为接触合金的陶瓷表面, 进一步对图4a中I区放大观察可知, 接触合金的陶瓷表面凹凸不平, 陶瓷面层颗粒分布不均匀且部分脱落(图4b). 右侧深色区为图3中呈紫色的陶瓷表面区域, 其显微组织与左侧浅色区组织明显不同. 对图4a中II区放大观察发现, 该区域分布着大量球状产物(图4c). EDS分析表明, 该球状物质富Al和O, 且含有部分Cr. 采用EPMA观察陶瓷表面元素的面分布, 结果同样显示, 与合金/陶瓷接触区附近的陶瓷表面存在一个富Al和Cr的环状区(图4d1~d4). 由于陶瓷本身为氧化物, 所以O在陶瓷表面的分布无明显变化. 由此可以初步判断, 合金中C含量大于0.1%时, 体系润湿性改善导致陶瓷面层脱落, 且Al和Cr通过某种运动方式富集在合金/陶瓷接触区附近的陶瓷表面.

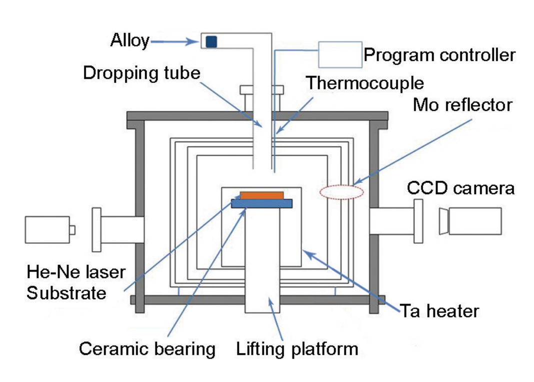


图1 高温润湿性测试炉结构示意图

Fig.1 Schematic of high temperature furnace for the wetting experiment

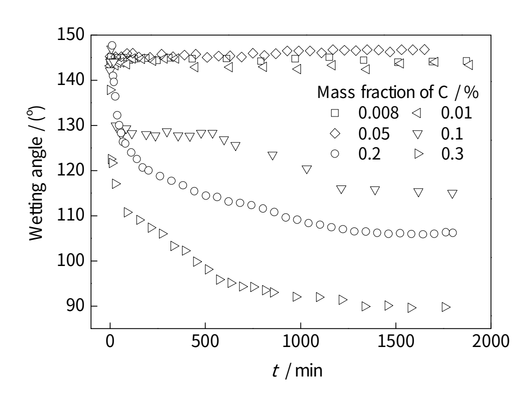
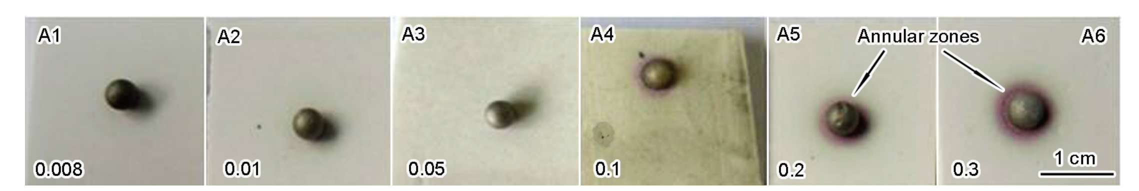


图2 合金熔体/陶瓷体系润湿角随时间的变化

Fig.2 Variation in the wetting angle with time (t) for the alloy melt/ceramic couples



Color online

图3 润湿实验后合金及陶瓷表面宏观形貌

Fig.3 Macrographs of the alloys and the ceramics after wetting experiments (The numbers 0.008~0.3 are the mass fraction of C in the alloy)

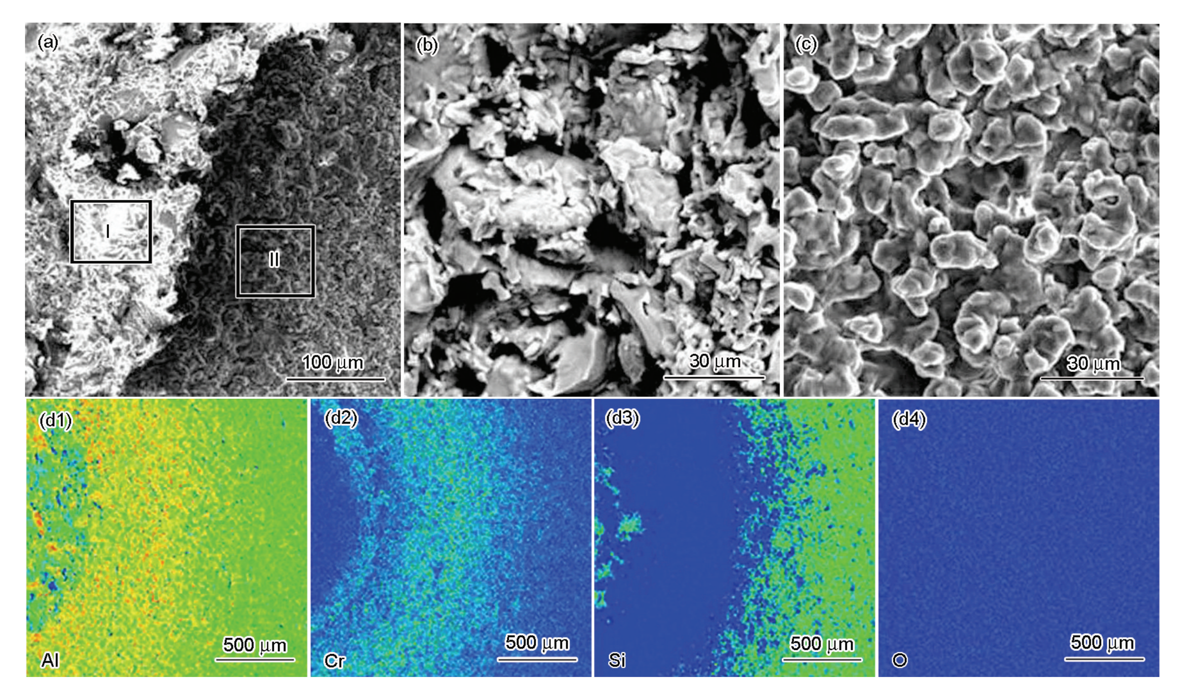


图4 合金(0.2%C)/陶瓷接触区附近陶瓷表面形貌及元素面分布

Fig.4 Microstructures around the alloy melt (0.2%C)/ceramic interaction area (a), detailed microstructure for areas I (b) and II (c) in Fig.4a, EPMA elemental distributions around the alloy melt (0.2%C)/ceramic interaction area (d1~d4)

图5a和b分别为非反应润湿体系(0.05%C)及反应润湿体系(0.2%C)的合金/陶瓷界面组织形貌. 对于非反应润湿体系, 合金/陶瓷界面平直, 无黏砂层及反应层(图5a). 而对于反应润湿体系, 合金/陶瓷界面处可见大量陶瓷面层材料与合金熔体的混合区, 该组织为黏砂层(图5b). 通过EPMA分析黏砂界面处元素的面分布(图5c1~c4), 表明黏附在合金表面的陶瓷颗粒为Al_2O_3, 且Al_2O_3颗粒之间存在孔隙. 另外, Cr向陶瓷面层扩散形成一个含Cr的扩散区, 厚度为80 μm. 陶瓷面层含SiO_2, 但EPMA分析未见明显的Si的分布.

3 分析讨论

合金熔体与陶瓷型壳之间呈现反应润湿需C含量达到某一临界浓度. 由于本研究中C含量达到0.1%时, 润湿行为发生明显改变且样品宏观形貌与C含量低于0.1%时明显不同, 故将0.1%视为临界浓度. C含量大于0.1%时, 体系为反应润湿, 其原因在于, 化学反应的发生需满足Gibbs自由能变化为负值的热力学条件. Gibbs自由能是温度、活度等的函数, C含量增大时可能影响C的活度, 从而改变Gibbs自由能变化值. C与陶瓷型壳材料Al_2O_3及SiO_2可能发生的反应有[20]:

$$3C + Al_2O_3 \rightarrow 2Al + 3CO(g) \tag{1}$$

$$C + SiO_2 \rightarrow SiO(g) + CO(g) \tag{2}$$

通过对合金/陶瓷界面组织的观察以及EPMA结果的分析, 可知SiO_2是参与界面反应的主要陶瓷组分. 对于反应(2), 其Gibbs自由能变化ΔG可表示为:

$$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT\ln\frac{P_{SiO}P_{CO}}{(P^{\ominus})^2 a_C} \tag{3}$$

式中, $\Delta G^{\ominus}$为标准状态Gibbs自由能变化; P_{SiO}和P_{CO}分别为SiO及CO气体的压力; $P^{\ominus}$为标准大气压; a_C为合金熔体中C的活度; R为气体常数; T为热力学温度. 通过热力学计算得到$\Delta G^{\ominus}$ = 50.110 kJ/mol, 由于合金中的C含量较低, SiO及CO的气体压力较小且难以测量, 所以ΔG的准确数值难以给出. 但是, 相比于$P^{\ominus}$, 可以将P_{SiO}及P_{CO}视为一个很小的常数, 当C含量增加时, 影响ΔG的主要因素为a_C. 利用Thermo-Calc软件计算了1550 ℃时A1~A6合金中C的活度, 结果见表1. 可见, 当C含量增大时, C的活度明显增大. 因此可以推断, 当C活度达到0.0026时, $\Delta G < 0$, 界面反应即可发生. 界面反应降低了合金熔体/陶瓷型壳的界面能, 因此润湿角减小, 体系润湿性增强.

而润湿性与铸件表面黏砂密切相关. 粘砂大致可以分为机械黏砂和化学黏砂, 机械黏砂是金属液渗入到砂型表面的孔隙中, 凝固后在铸件表面形成金属和砂粒机械混合的黏附层; 化学黏砂是铸件表面或局部黏附着一层由金属氧化物和砂粒相互作

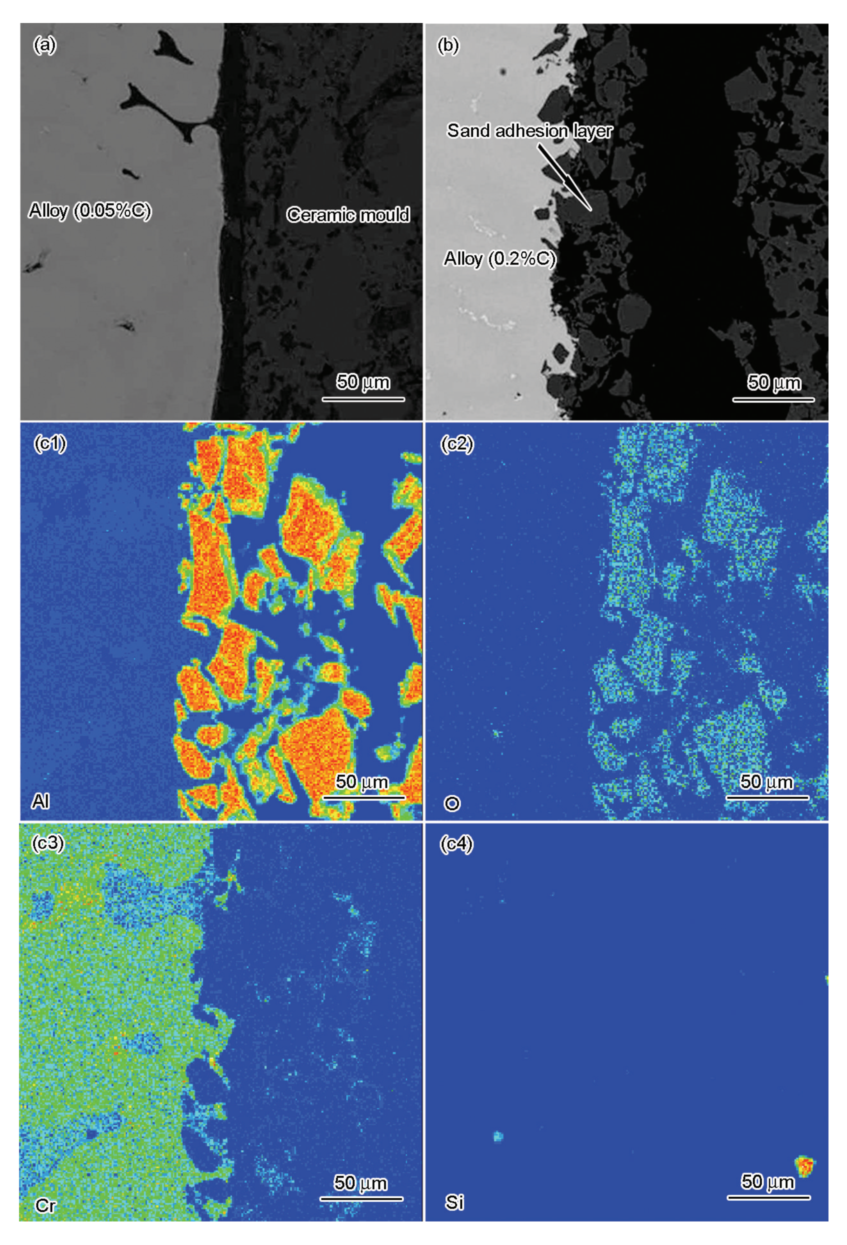


图5 非反应润湿(0.05%C)与反应润湿(0.2%C)合金/陶瓷界面组织形貌以及反应润湿体系合金/陶瓷界面处元素面分布

Fig.5 Interface microstructures of the non-reactive wetting system (0.05%C) (a), reactive wetting system (0.2%C) (b) and EMPA elemental distributions of the interfacial zone for the reactive wetting system (c1~c4)

表1 1550 ℃时A1~A6合金熔体中C, Al和Cr的活度

Table1 Activities of C (a_C), Al (a_{Al}) and Cr (a_{Cr}) for alloys A1~A6 at 1550 ℃

Alloy	a_C / 10^{-4}	a_{Al} / 10^{-7}	a_{Cr} / 10^{-4}
A1	2.01	3.52	1.50
A2	2.51	3.52	1.50
A3	12.77	3.57	1.47
A4	26.05	3.63	1.45
A5	53.54	3.79	1.38
A6	81.78	3.86	1.35

用而生成的低熔点化合物. 由界面反应产物分析, 本实验中C含量高时合金表面产生机械黏砂. 而机械黏砂产生的条件是合金压力P大于某个临界压力P_c, 具体为[21]:

$$P_c \geqslant P_g - \frac{2\sigma\cos\theta}{r} \tag{4}$$

式中, P_g为陶瓷面层孔隙中的气体压力, 其作用是阻碍金属液向型壳渗透; σ为金属液表面张力; θ为合金熔体对型壳的润湿角; r为陶瓷面层孔隙半径. 一般而言, P_g值不大, 可以忽略[21]. 由此可见, 当合金中C含量增加使得合金/陶瓷体系发生反应润湿时, 润湿角θ减小, P_c减小, 从而引起黏砂.

C含量大于0.1%时，在合金/陶瓷接触区附近的陶瓷表面有明显的环状Al和Cr的富集区. Al和Cr可能通过挥发-沉积或扩散的运动方式富集于陶瓷表面. 对于挥发而言，合金中元素i的挥发与其蒸气压P_i^e有关，P_i^e由纯组元i的饱和蒸气压P_i^0及元素i的活度a_i共同决定，具体为[22]:

$$P_i^e = a_i P_i^0 = \chi_i \gamma_i P_i^0 \qquad (5)$$

式中，χ_i为组元i的摩尔分数，γ_i为组元i的活度系数. 根据热力学理论，在一定温度下，纯组元i的饱和蒸气压P_i^0与温度的关系为:

$$\lg P_i^0 = A \times 10^3 T^{-1} + B \lg T + C \times 10^{-3} T + D \qquad (6)$$

式中，A, B, C以及D为各物质的常数，可通过热力学数据手册查询[22]. 根据式(6)及常数A, B, C和D计算得到纯组元Al和Cr在1550 ℃的饱和蒸气压分别为4.8和0.14 Pa. 假设Al和Cr是通过挥发-沉积而富集到陶瓷表面，则可以判断当C含量不同时，Al和Cr的蒸气压会发生变化. 通过Thermo-Calc软件计算1550 ℃时A1~A6合金中Al和Cr的活度，结果见表1. 由表1可知，C含量几乎不会影响Al和Cr的活度. 即A1~A6合金熔体中Al和Cr的蒸气压基本一致，C含量不会影响Al和Cr的挥发行为，Al和Cr不是通过挥发-沉积而富集到陶瓷表面，其更可能的运动方式是扩散. 文献[23]中也指出，合金熔体中的某些元素能沿着固体表面扩散，形成一个环状扩散带. 由于陶瓷表面存在吸附氧，而Al和Cr与O的亲和力很大，因此扩散到陶瓷表面的Al和Cr易形成氧化物. 有研究[24]报道，高温合金浇注后铸件表面会产生紫红色物质，该紫色物质是Cr_2O_3与Al_2O_3形成的固溶体. 本研究中合金/陶瓷接触区附近的陶瓷表面的紫色物质很可能也是Cr_2O_3与Al_2O_3形成的固溶体.

4 结论

(1) C含量小于0.1%时，高温合金/陶瓷型壳体系为非反应润湿，润湿角随保温时间延长基本不变. 合金熔体不会渗入陶瓷型壳，合金表面不会形成黏砂组织.

(2) C含量大于0.1%时，高温合金/陶瓷型壳体系为反应润湿，润湿角随保温时间延长减小，高温合金表面产生机械黏砂缺陷，高温合金零部件铸造后还需通过物理或化学手段清除表面黏砂层.

(3) C含量大于0.1%时，Al和Cr通过扩散的方式富集于合金/陶瓷接触区附近的陶瓷表面，并形成紫色固溶体.

参考文献

[1] Sun X F, Jin T, Zhou Y Z, Hu Z Q. *Mater China*, 2012; 31: 1
(孙晓峰, 金 涛, 周亦胄, 胡壮麒. 中国材料进展, 2012; 31: 1)

[2] Chen R Z, Wang L B, Li J H. *J Aero Mater*, 2000; 20(1): 55
(陈荣章, 王罗宝, 李建华. 航空材料学报, 2000; 20(1): 55)

[3] Konter M, Thumann M. *J Mater Process Technol*, 2001; 117: 386

[4] Volek A, Pyczak F, Singer R F, Mughrabi H. *Scr Mater*, 2005; 52: 141

[5] Yeh A C, Tin S. *Scr Mater*, 2005; 52: 519

[6] Li J R, Tang D Z, Li R L, Li S Z, Wang Z T. *J Mater Sci Technol*, 1999; 15: 53

[7] Reed R C, Tao T, Warnken N. *Acta Mater*, 2009; 57: 5898

[8] Maktouf W, Sai K. *Eng Fail Anal*, 2015; 47: 89

[9] Ford T. *Aircraft Eng Aero Technol*, 1997; 69: 564

[10] Kruglov E P, Kochetova G K. *Russ Aero*, 2007; 50: 227

[11] Wang Z J, Zhang L T. *Acta Aerodyn Sin*, 1989; 10: 167
(王祖锦, 张立同. 航空学报, 1989; 10: 167)

[12] Jin Z X. *Foundry*, 2000; 49: 172
(金仲信. 铸造, 2000; 49: 172)

[13] Hu G Q, Wang P, Pen F, Xiao N M. *Foundry Technol*, 2011; 32: 610
(扈广麒, 王 培, 彭 凡, 肖纳敏. 铸造技术, 2011; 32: 610)

[14] Kumar G, Prabhu K N. *Adv Colloid Interface Sci*, 2007; 133: 61

[15] Nakashima K, Matsumoto H, Mori K. *Acta Mater*, 2000; 48: 4677

[16] Cutler E R, Wasson A J, Fuchs G E. *Scr Mater*, 2008; 58: 146

[17] Xu Y L, Jin Q M, Xiao X S, Cao X L, Jia G Q, Zhu Y M, Yin H J. *Mater Sci Eng*, 2011; A528: 4600

[18] Jiang D L, Li L S, Ouyang S X, Shi J L. *Material Handbook of Inorganic Metal*. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 38
(江东亮, 李龙士, 欧阳世翕, 施剑林. 无机非金属材料手册. 北京: 化学工业出版社, 2009: 38)

[19] Orlov M R. *Russ Metall*, 2008; 1: 70

[20] Liu X F, Guo W J, Lou Y C, Su G Q, Yu B. *Foundry*, 2010; 59: 1293
(刘孝福, 郭伟杰, 娄延春, 苏贵桥, 于 波. 铸造, 2010; 59: 1293)

[21] Wei Z J. *Formation Process of Liquid Metals*. Beijing: Higher Education Press, 2010: 252
(魏尊杰. 金属液态成型工艺. 北京: 高等教育出版社, 2010: 252)

[22] Liang Y J. *Thermochemical Data of Inorganics*. Shenyang: Northeastern University Press, 1993: 513
(梁英教. 无机热力学数据手册. 沈阳: 东北大学出版社, 1993: 513)

[23] Ma G F, He C L. *Acta Metall Sin*, 2013; 49: 495
(马国峰, 贺春林. 金属学报, 2013; 49: 495)

[24] Дeтнис И М, Карповичч Ю Ф, Гjie3ер Г М. *J Aero Mater*, 1991; 11: 62
(Дeтнис И М, Карповичч Ю Ф, Гjie3ер Г М. 航空材料学报, 1991; 11: 62)

(责任编辑:毕淑娟)

